



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132090

(51) Int. Cl.²

^{69/82}
C 07 C ~~89/62~~, C 07 C 67/10

(21) Patentsøknad nr. 4722/69

(22) Inngitt 28.11.69

(23) Løpedag 28.11.69

(41) Alment tilgjengelig fra 30.05.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.06.75

(30) Prioritet begjært 29.11.68, USA, nr. 780274

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for å fremstille en lavere alkansyrediester av bis-hydroksyetylterefthalat.

(71)(73) Søker/Patenthaver HALCON INTERNATIONAL, INC., (a Corp. of Dalaware),
2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,
USA.

(72) Oppfinner WINNICK, Charles Nathan,
Teaneck, N.J., USA.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg.

(56) Anførte publikasjoner BRD patent nr. 956040
US patent nr. 2856375, 3023183, 3048608



Utlegningskrift nr. 132090

Int. Cl.² C 07 C 69/82

C 07 C 67/10

Rettelse

I utlegningsskriftet er Int. Cl.² C 07 C 89/62 feil angitt.
Det skal være: Int. Cl.² C 07 C 69/82.

4722/69

24.9-1975

Nærværende oppfinnelse fremskaffer en fremgangsmåte for den direkte fremstilling av lavere karboksylatestre av bis-hydroksyetylterefthalat, som omfatter reaksjonen av tereftalsyre med lavere karboksylatestre av etylenglykol.

Lavere karboksylatestre av bis-hydroksyetylterefthalat har stor potensial verdi ved fremstillingen av polyestre. Det er f.eks. kjent, som beskrevet i britisk patent nr. 760.125, å fremstille polyestre direkte fra disse lavere estre. Imidlertid, i betraktning av den i det vesentlige uoppløselige natur for tereftalsyre har metoder tidligere ikke vært anvist for fremstillingen

132090

av disse estre direkte fra tereftalsyre. I motsetning hertil har metodene som tidligere har vært anvendt, slik som beskrevet i forannevnte britiske patent og også i U.S. patent nr. 1.733.639 for fremstilling av de lavere estre, først omfattet fremstillingen av bis-hydroksyetyltereftalat og deretter omsette dette materiale med et acylklorid. Det er ganske klart at slike tidligere metoder er vanskelige og tidskrevende å utføre og omfatter bruken av dyre og særlig farlige og korroderende kjemiske materialer. Utilgjengeligheten av en praktisk og likefrem metode for å fremstille de lavere karboksylatestre av bis-hydroksyetyltereftalat har resultert i at disse materialer hovedsakelig er laboratoriekuriositeter uten reell og praktisk anvendelse.

Metoder har generelt vært kjent innen kjemien, i hvilke estre har vært omsatt med en syre ved en acidolysereaksjon for å skape et nytt esterprodukt. Imidlertid, i den utstrekning slike metoder tidligere ble anvendt beskjeftiget disse metoder seg med monofunksjonelle materialer som var lett oppløselige i et enkeltfase-reaksjonssystem. Difunksjonaliteten og de ledsagende uoppløselighetsegenskaper for tereftalsyre har talt imot anvendelse av acidolyseteknikk for reaksjoner som omfatter tereftalsyre og inntil idag er ingen fremgangsmåte kjent som muliggjør anvendelse av denne arbeidsmåte på systemer som omfatter tereftalsyre.

I overensstemmelse med nærværende oppfinnelse er nå en metode blitt utviklet for direkte fremstilling av lavere karboksylatdiestre av bis-hydroksytereftalat ved direkte reaksjon av lavere estre av etylenglykol med tereftalsyre. Ved fremgangsmåten etter oppfinnelsen er en enkel, økonomisk metode fremskaffet, som resulterer i den praktiske fremstilling av disse lavere alkansyrediester, med det resultat at disse lavere alkansyrediester blir viktige og tilgjengelige handelsprodukter.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av en lavere alkansyrediester av bis-hydroksyetyltereftalat, hvor alkansyren har 1 - 4 karbonatomer, og fremgangsmåten karakteriseres ved at tereftalsyre som suspenderes i reaksjonssystemet i findelt form, omsettes med en lavere alkansyrediester av etylen-glykol i nærvær av en Bröndsted- eller Lewis-syre som katalysator og under slike betingelser at den som biprodukt dannede lavere alifatisk syre fjernes ved avdrivning etterhvert som den dannes,

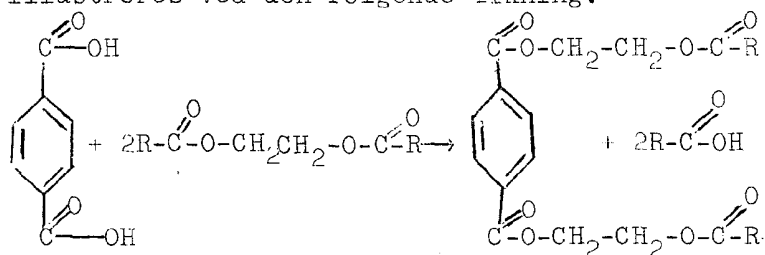
idet reaksjonen utføres ved en temperatur mellom 100° og 275°C og under et trykk som er tilstrekkelig til å opprettholde en flytende fase, og at molforholdet mellom den lavere alkansyrediester av etylenglykol og tereftalsyren holdes innen området 2:1 til 30:1, fortrinnsvis innen området 5:1 til 10:1.

De lavere alkansyrediester av bis-hydroksyetylterefthalat som fremstilles efter nærværende oppfinnelse har den følgende strukturformel:



hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med 1 til 3 karbonatomer.

Reaksjonen ifølge nærværende oppfinnelse finner sted og kan illustreres ved den følgende likning:



hvor R har foran angitte betydning. Det er av største betydning at foran angitte reaksjon utføres under betingelser som er effektive for fjerning av lavere karboksylsyre og som muliggjør at den ønskede reaksjon går i det vesentlige til fullendelse. Som det vil bli beskrevet senere oppnåes dette best ved å utføre reaksjonen under betingelser, hvorved dannet lavere karboksylsyre fordampes og fjernes fra reaksjonssonen som damp, som efterlater en reaksjonsblanding som inneholder den ønskede di-ester av bis-hydroksyetylterefthalatet.

Som det vil fremgå av foranstående likning er etylenglykol-lavere-dikarboksylatester-komponenten et materiale som dannes ved forstringen av etylenglykol med en lavere alkansyre med 1 til 4 karbonatomer. Den foretrukne syre er eddiksyre, skjønt maursyre, propionsyre og smørsyre kan brukes i form av deres estre med etylenglykol.

Reaksjonen utføres under anvendelse av en sur katalysator. Enten Brönsted- eller Lewis-syrer kan anvendes som katalysatorer. Illustrerende for syrer av Brönsted-type er svovelsyre, fosforsyre, metansulfonsyre, fluorsulfonsyre, dihydrokxyfluorborsyre, saltsyre, toluensulfonsyre, sulfonsyre som inneholder kation-utvekslerharpikser og liknende. Illustrerende for Lewis-syrer er bortrifluorid, aluminiumtriklorid, antimon-pentafluorid, sinkklorid og liknende. De flyktige syrer er betraktelig mindre ønskelige i nærværende system, da disse syrer, skjönt de katalyserer reaksjonen, har tendens til å destillere over med den lavere karboksylsyre og forårsake fraskilleelsesproblemer såvel som problemer som er forbundet med å erstatte katalysatoren i reaksjonsjonen. Konsentrasjonen av katalysatoren kan variere over et utstrakt område. Vanligvis er konsentrasjoner på vektsbasis i forhold til den totale reaksjonsblanding på 0,001% til 20% illustrerende med konsentrasjoner på 0,01 til 5% som foretrukket og konsentrasjoner på 0,1 til 2% er de mest fordelaktige som anvendes i de fleste tilfeller.

Reaksjonen i overensstemmelse med nærværende oppfinnelse er en reaksjon av flerfase-type. I betraktning av den meget begrensede oppløselighet for tereftalsyre suspenderes tereftalsyren i findelt form i reaksjonsblandingen under reaksjonen. Bruk av oppløsningsmidler er ikke foretrukket skjönt inerte oppløsningsmidler, slik som hydrokarboner, etre, sulfoner, nitrerte aromatiske stoffer og liknende kan brukes. Normalt er det foretrukket å suspendere tereftalsyre i findelt form i en væske som består av di-estren av etylenglykol sammen med katalysator som reaksjonssystem. Enten satsvis eller kontinuerlig arbeide kan anvendes, og selvfølgelig vil reaksjonssystemet under en overveiende del av reaksjonen også inneholde produktet di-ester av bis-hydrokxyetyltereftalat.

Egnede reaksjonsbetingelser omfatter temperaturer fra 100°C til 275°C. Et foretrukket temperaturområde er 140 til 220°C, og det mest ønskelige er 175-200°C. Trykket som opprettholdes over reaksjonsblandingen er tilstrekkelig til å opprettholde en fly-

tende reaksjonsfase. Ennvidere reguleres trykket slik at det tillater avdrivning av lavere alifatisk karboksylsyre-biprodukt, f.eks. eddiksyre i det tilfelle hvor etylenglykol-di-acetat anvendes som en reaksjonskomponent for å resultere i høye utbytter av det ønskede produkt, mens den flytende reaksjonsfase fremdeles opprettholdes. Illustrerende trykk er fra ca. 0,5 til 35 kg/cm² absolutt med trykk nær opp til atmosfærestrykk, f.eks. 0,98 til 3,5 kg/cm² absolutt, som særlig foretrukket. Det er ofte fordelaktig å anvende en inert gass slik som nitrogen, karbondioksyd, lavere mettet hydrokarbon eller liknende for å lette fjerningen av biproduktet lavere alifatisk syre under reaksjonen.

Reaksjonstidene er selvfølgelig en funksjon av arten og konsentrasjonen av katalysator, den spesielle reaksjonstemperatur, hastigheten for fjerning av biproduktet lavere syre og liknende. Reaksjontider for en særlig utførelse av oppfinnelsen kan lett bestemmes ved rutineeksperimenter, hvorved fagmannen kan fastslå den nødvendige tid for å oppnå den ønskede omdannelse. Illustrerende reaksjonstider er fra 10 minutter til 24 timer med foretrukken periode på 3 til 10 timer som vanligvis anvendes.

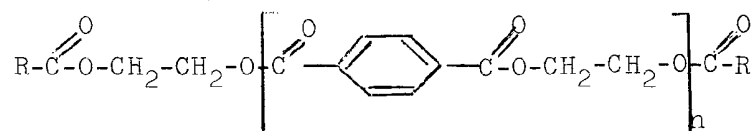
Ved utførelsen av reaksjonen ifølge oppfinnelsen er det vanligvis tilrådelig å bruke et molart overskudd av den lavere dikarboksylatester av etylenglykol, og under alle omstendigheter skal molforhold mellom glykol-di-estren og tereftalsyre på minst 2:1 anvendes.

Dikarboksylatestrene av etylenglykol som fremstilles kommersielt inneholder ofte noe monoester og i noen tilfeller mindre mengder av etylenglykol. Ved utførelsen av nærværende oppfinnelse kan slike kommersielt fremstilte dikarboksylestre av etylenglykol, som inneholder opp til 25 vekts% etylenglykol og monoester av denne, brukes.

Den øvre grense for forholdet mellom reaksjonskomponentene avhenger av praktiske betraktninger, og ingen vesentlig fordel oppnåes ved å bruke forhold mellom glykol-di-estren og tereftalsyren utover 30:1. Det

ønskede molforhold er 4 til 20 mol glykol-di-ester pr. mol tereftalsyre, og det mest foretrukne område for reaksjonskomponentene er 5 til 10 mol glykol-di-ester pr. mol tereftalsyre. Ved lavere forhold mellom etylenglykoldi-estren og tereftalsyre, f.eks. 2-4:1, dannes oligomer sammen med den monomere di-ester av bis-hydroksyetylterefthalat.

Disse oligomere representeres av formelen:



hvor R er som foran angitt og n er et helt tall fra 2 til 10. Oligomerene kan også omdannes til polymere med høy molekylvekt, og deres dannelse sammen med dannelsen av monomer faller innenfor oppfinnelsens område.

Ved utførelsen av nærværende oppfinnelse er helt overraskende en direkte metode for fremstilling av lavere alkansyrediestre av bis-hydroksyetylterefthalat fremskaffet under anvendelse av tereftalsyre som reagens. Høye selektiviteter og gode reaksjonshastigheter er blitt oppnådd selv om systemet er heterogent ved at både væske og faste reagenser inngår. Det er fullstendig overraskende at gode utbytter av monomerproduktet lett oppnåes til tross for syrens difunksjonalitet og systemets heterogene natur. Oppfinnelsen illustreres ytterligere av de følgende eksempler.

Eksempel 1.

En sats på 250 g etylenglykoldiacetat innføres i en reaksjonsflaske utstyrt med omrører, varmekappe og destillasjonskolonne. 1 g svovelsyrekatalysator tilsettes til glykoldiacetatet og 22 g findelt tereftalsyre suspenderes i denne. Blandingen oppvarmes ved atmosfærestrykk til tilbakelöp (temperatur 190°C) og eddiksyre destilleres av som overlöp og fjernes som biprodukt. Efter en reaksjonstid på 8 timer opphörer utviklingen av eddiksyre, på hvilket tidspunkt tereftalsyren er i fullstendig opplösning i reaksjonsproduktblandingen. Reaksjonsblandingsopp-

132090

lösningen kjøles av og vaskes med vanndig natriumbikarbonat for å skille fra sure materialer som inneholdes i den. Den vaskede reaksjonsblanding flash-destilleres for å fjerne overskytende etylenglykoldiacetat ved overløp ved opp til 125°C kartemperatur ved 1,5 mm Hg. Destillasjonsresten kjøles til 25°C, og produktet bis(β -acetoksyetyl)terefthalat i en mengde på 44 g oppnåes.

Eksempel 2.

Eksempel 1 gjentas, men etylenglykoldiformiat tilsettes i stedet for glykoldiacetat. Reaksjonen utføres ved kokepunktet for oppløsningen, 175°C, og fullendes i løpet av 6 timer, hvorefter maursyre ikke lenger utvikles. Produktet nøytraliseres som foran og flash-destilleres ved en kartemperatur på 120°C ved 2 mm Hg. Produktet bis(β -formyloksyetyl)terefthalat utvinnes i en mengde på 40 g.

Eksempel 3.

Eksempel 1 gjentas idet etylenglykoldipropionat erstatter etylenglykoldiacetatet. Reaksjonen utføres ved kokepunktet for oppløsningen, 215°C, og er ferdig i løpet av 14 timer, hvorefter ingen propionsyre lenger utvikles. Produktet nøytraliseres som beskrevet foran og flash-destilleres ved en kartemperatur på 130°C ved 1 mm Hg. Produktet bis(β -propionyloksyetyl)terefthalat utvinnes i en mengde på 48 g.

Eksempel 4.

Eksempel 1 gjentas med 2 g metansulfonsyre i stedet for svovelsyre. Reaksjonen krever 16 timer for fullendelse, og i det vesentlige samme produktutbytte oppnåes.

Eksempel 5.

Eksempel 1 gjentas med bruk av 2 g fosforsyre i stedet for svovelsyre. Etter 8 timer er reaksjonen omtrent 50% fullført bestemt ved eddiksyren som fjernes som overløp. Reaksjonsblandingen kjøles og filtreres for å fjerne uomsatt tereftalsyre. Den resulterende flytende produktblanding destilleres som beskrevet i eksempel 1, og produktutbyttet i en mengde på 20 g utvinnes.

Eksempel 6.

Eksempel 1 gjentas bortsett fra at 6 g BF_3 (i form av sitt kompleks med dietyleter) anvendes i stedet for svovelsyre. Reaksjonen er fullført i løpet av to timer og efter behandling som beskrevet i eksempel 1 oppnåes 43 g produkt.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av en lavere alkansyrediester av bis-hydroksyetyltereftalat, hvor alkansyren har 1 - 4 karbonatomer, k a r a k t e r i s e r t v e d at tereftalsyre som suspenderes i reaksjonssystemet i findelt form, omsettes med en lavere alkansyrediester av etylenglykol i nærvær av en Bröndsted- eller Lewis-syre som katalysator og under slike betingelser at den som biprodukt dannede lavere alifatisk syre fjernes ved avdrivning etterhvert som den dannes, idet reaksjonen utføres ved en temperatur mellom 100° og 275°C og under et trykk som er tilstrekkelig til å opprettholde en flytende fase, og at molforholdet mellom den lavere alkansyrediester av etylenglykol og tereftalsyren holdes innen området 2:1 til 30:1, fortrinnsvis innen området 5:1 til 10:1.